

**THERMOPLASTIC RESIN**

Patent Number: JP61115927  
Publication date: 1986-06-03  
Inventor(s): OZAWA HIROSHI; others: 03  
Applicant(s):: MITSUI TOATSU CHEM INC  
Requested Patent: ☐ JP61115927  
Application Number: JP19840236687 19841112  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G18/73  
EC Classification:  
Equivalents: JP1877562C, JP5086419B

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain a thermoplastic resin excellent in weather resistance, low- temperature flexibility and abrasion resistance, by reacting a hydroxy-terminated polyalkylene phthalate and polytetramethylene glycol with a diisocyanate.

**CONSTITUTION:** A thermoplastic resin obtained by reacting 50-95wt% hydroxyl- terminated polyalkylene phthalate (A) of a number-average MW of 300-3,000 and 50-5wt% polytetramethylene glycol (B) [the sum of (A) and (B) is 100wt%] with a diisocyanate having the structure of the formula. When the number- average MW of the polyalkylene phthalate used is below 300, the resin is lacking in flexibility. When it exceeds 3,000, the resin has an undesirably decreased abrasion resistance. Therefore it is desirable that the number-average MW is 500-2,000. The polytetramethylene glycol contributes to improvement in, especially, low-temperature flexibility.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61115927 A**(43) Date of publication of application: **03 . 06 . 86**

(51) Int. Cl.

**C08G 18/73**(21) Application number: **59236687**(22) Date of filing: **12 . 11 . 84**(71) Applicant: **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(72) Inventor: **OZAWA HIROSHI**  
**TAKANO KOJI**  
**HIKITA JIRO**  
**KITAMURA TADASHI**

## (54) THERMOPLASTIC RESIN

## (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin excellent in weather resistance, low- temperature flexibility and abrasion resistance, by reacting a hydroxy-terminated polyalkylene phthalate and polytetramethylene glycol with a diisocyanate.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin obtained by reacting 50W95wt% hydroxyl- terminated polyalkylene phthalate (A) of a number-average MW of 300W3,000 and 50W5wt% polytetramethylene glycol (B) [the sum of (A) and (B) is 100wt%] with a diisocyanate having the structure of the formula. When the number- average MW of the polyalkylene phthalate used is below 300, the resin is lacking in flexibility. When it exceeds 3,000, the resin has an undesirably decreased abrasion resistance. Therefore it is desirable that the number-average MW is 500W2,000. The polytetramethylene glycol contributes to improvement in, especially, low-temperature flexibility.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&amp;Japio



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-115927

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月3日

C 08 G 18/73

CHQ

7019-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)十)

⑭ 発明の名称 熱可塑性樹脂

⑰ 特 願 昭59-236687

⑱ 出 願 昭59(1984)11月12日

⑲ 発 明 者 小 沢 宏 伊勢原市沼目3-22-8  
⑲ 発 明 者 高 野 弘 二 横浜市戸塚区飯島町2070  
⑲ 発 明 者 疋 田 次 郎 横浜市戸塚区中野町1071-2  
⑲ 発 明 者 北 村 正 平塚市岡崎2679  
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
⑲ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

1. 発明の名称


熱可塑性樹脂

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 数平均分子量300~3000を有する

ヒドロキシル基末端ポリアルキレンフタレート50~95重量%と

(B) ポリテトラメチレングリコール50~5重量%[(A)および(B)の和を100重量%とする]とを

(C) 一般式  (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCO)<sub>2</sub> の

構造を有するジイソシアネート

と反応させて得られる熱可塑性樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐候性、冷寒時の可撓性及び耐摩耗性にすぐれた新規な熱可塑性樹脂に関する。

従来よりポリウレタン樹脂は可撓性及び耐摩耗性にすぐれた物性を有することから多くの用途を期待されてきたが、全般に耐候性が不良であり且


つ樹脂の製造過程において副反応による分枝構造を作り易い為に、射出成型等による成形が困難で熱可塑性樹脂としての利用が十分行えないのが実状であり、主として熱硬化性樹脂として利用されてきた。

本発明は従来の熱可塑性ポリウレタン樹脂の欠点を克服しかつ耐候性及び特に冷寒時の可撓性に優れ、押出加工や射出成型が容易である新規なポリエステルポリウレタン系熱可塑性樹脂を提供するものである。

すなわち本発明は、

(A) 数平均分子量300~3000を有するヒドロキシル基末端ポリアルキレンフタレート50~95重量%と

(B) ポリテトラメチレングリコール50~5重量%[(A)および(B)の和を100重量%とする]とを

(C) 一般式  (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCO)<sub>2</sub> の構


造を有するジイソシアネート

と反応させて得られる熱可塑性樹脂である。

上記(A)のポリアルキレンフタレートは、例えばテレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸、無水フタル酸、オルソフタル酸の如きフタル酸、フタル酸無水物又はフタル酸のアルコールエステル類等のフタル酸系化合物、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、 $\gamma$ -ブタンジオール、 $\gamma$ -ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、 $\gamma$ -ペンタンジオール、 $\gamma$ -ヘキサジオール、ドデカンジオール等のアルキレングリコール類とのエステルであつて、従来公知の方法によつて脱水縮合又はエステル交換反応によつて作られる。この際、アルキレングリコールのヒドロキシル基の当量数を、フタル酸類のカルボキシル基（無水物及びアルコールエステル基をも含む）当量数より過剰にすることによつて、ポリアルキレンフタレートの数平均分子量を調整できる。従つて上記の脱水縮合又はエステル交換反応を出来る限り完結せしめ、その結果としてポリアルキレンテレフタレートの両分子末端を

い。

上記(B)のポリテトラメチレングリコールは、テトラヒドロフランの開環重合によつて得られる分子両末端がヒドロキシル基のジオールであり、本発明の目的には、数平均分子量が400~3000のものが好ましい。而してポリテトラメチレングリコールは、特に耐寒時の可撓性の向上に寄与する。

上記の(C)一般式   $(C(CH_3)_2NCO)_2$  の

構造を有するジイソシアネートは、 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -テトラメチルメタキシリレンジイソシアネート及び $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -テトラメチルパラキシリレンジイソシアネートである。

上記の(C)ジイソシアネートは、そのイソシアネート基の当量数が上記の(A)ポリアルキレンフタレート及び(B)ポリテトラメチレングリコールのヒドロキシル基の合計当量数と1:0.9~1:1.1、好ましくは1:0.95~1:1.05となるような割合で付加縮合させて本発明の熱可塑性樹脂が得

られる。又、(A)ポリアルキレンフタレートと(B)ポリテトラメチレングリコールの使用割合は、(A)が50~95重量%に対し(B)が50~5重量%（(A)及び(B)の和を100重量%とする。）であり、(A)が50重量%未満では、強度が不足であり、又(A)が95重量%を超えると冷寒時の可撓性が低下し、本発明の目的を達しえず不適である。特に(A)が60~90重量%に対し(B)が40~10重量%であることが好ましい。

数平均分子量が300未満では、可撓性が不十分であり、又、3000以上では耐摩耗性が低下し不適であり、特に数平均分子量が500~2000であることが好ましい。

上記したフタル酸系化合物の中では、テレフタル酸骨格及びイソフタル酸骨格を有するものが好適であり、又上記したアルキレングリコール類の中では対象の分子構造を有するエチレングリコール、 $\gamma$ -ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、 $\gamma$ -ペンタンジオール、 $\gamma$ -ヘキサジオールが特に好まし

られる。又、(A)ポリアルキレンフタレートと(B)ポリテトラメチレングリコールの使用割合は、(A)が50~95重量%に対し(B)が50~5重量%（(A)及び(B)の和を100重量%とする。）であり、(A)が50重量%未満では、強度が不足であり、又(A)が95重量%を超えると冷寒時の可撓性が低下し、本発明の目的を達しえず不適である。特に(A)が60~90重量%に対し(B)が40~10重量%であることが好ましい。

上記の(A)ポリアルキレンフタレートと(B)ポリテトラメチレングリコール及び(C)ジイソシアネートの反応にあたつては、(A)、(B)及び(C)を同時に反応させてもよいが、(A)または(B)のいずれかを過剰当量のジイソシアネートと予め反応させ、ついで残余の(A)または(B)を加えて反応を完結せしめる方が好ましい。

又、従来広く用いられているジイソシアネート、例えばトリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネート等とポリヒドロキシ化合物との反応では、生成する樹脂の粘度が十分混

合可能で且つ均一に反応を進行せしめうる温度においては、アロファネートの副生に伴う分枝化がおこり、成型可能な樹脂は得難く、又副反応を制御する為の低温においては多量の有機溶剤中で反応を進める必要があり、その有機溶媒の除去に要するエネルギーや容積効率の点で著しく生産性が劣る。これに対し上記のCのジイソシアネートは、ヒドロキシル基に対する反応が緩慢であり、又アロファネートの副生がおこりにくいので、均一な反応が十分可能な粘度である温度、例えば100～200℃の温度において、有機溶媒を用いることなく本発明の熱可塑性樹脂を製造することが出来る。勿論、この反応過程において不活性な有機溶媒を使用することを妨げるものではない。即ち、上記の(A)アルキレンフタレート及び(D)テトラメチレングリコールと上記のCのジイソシアネートとの反応は、通常100～200℃で行なうことができる。また、有機溶媒を用いる場合には、100℃以下の反応温度でも差し支えなく、更に例えば有機錫、有機鉛、第3級アミン等の反応促進剤を

充填剤や酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、滑剤等の助剤類を目的に応じて使用することが可能である。

又、本発明の熱可塑性樹脂を他の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂と混合して使用することも可能である。以下、実施例、比較例を示し、本発明を更に具体的に説明する。

#### 参考例

##### ポリアルキレンフタレートの合成

攪拌機、凝縮器、温度計を備えた反応器中に、表1に示す(A)～(D)の各々の原料を仕込み、加熱して内温が150℃に達した時点で反応促進剤として原料仕込重量に対し0.1重量%に相当するテトラブトキシチタンを加え、生成する水又はメタノールを溜去しながら、内温を毎時15℃の速度で昇温し、最後は210℃に保つて表1に示す時間(脱水又は脱メタノールの開始から反応終了までの時間)反応させて各々のポリアルキレンフタレート(A)～(D)を得た。(A)～(D)のOH価の測定から求めた反応率及び数平均分子量を併せて表1に記載した。

併用してもよい。而して有機溶媒を用いた場合には、真空で有機溶媒を溜去するかまたは本発明の熱可塑性樹脂を溶解しない溶媒、例えば炭化水素類中に攪拌しながら投入し、凝集沈澱せしめ、乾燥して本発明の熱可塑性樹脂を得ることが出来る。

本発明の熱可塑性樹脂は、重量平均分子量が2万以上であることが得られる成型物シート等の強度等の点から好ましく、特に8万～30万であることが成型性および強度の両面からみて好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂は、耐候性、冷寒時の可撓性および耐摩耗性にすぐれるところから、包装資材、建築資材、ホットメルト型接着剤、金属被覆材、パイプ、ガスケット類、電線、光ファイバー等の線材の被覆剤等多様な用途に用いることが出来、又押出によるフィルム化、射出成型、押出しコーティング、プレス加工等の通常な熱可塑性樹脂の加工方法によつて上記用途への応用がなされる。

又、本発明の熱可塑性樹脂の実用に際しては、着色顔料、体質顔料、およびガラスファイバー、メタルファイバーの如き強化ファイバーのような

表 1

		ポリアルキレンフタレート			
		(A)	(B)	(C)	(D)
原 料	テレフタル酸ジメチル	970	970		776
	イソフタル酸			664	
	エチレングリコール	372			
	1,4-ブタンジオール		495		540
	1,6-ヘキサンジオール			708	
反 応 時 間 (時間)		12	20	10	11
溜出した水又はメタノール量		メタノール 315	メタノール 315	水 144	メタノール 256
分 析 値	反 応 率 ( % )	98.5	98.5	99.9	99.8
	数 平 均 分 子 量	893	1770	614	530

〔註〕 表中の原料及び溜出した水はメタノール量の数値はいずれも重量部である。

## 実施例 1～6

## (a) 付加縮合による熱可塑性樹脂の合成：

表2の実施例1～6に示す重量のポリテトラメチレングリコールとジイソシアネートとを攪拌機、温度計、凝縮器、窒素導入口及び加熱可能な滴下槽を有する反応器に入れ、窒素を気相に流しながら加熱攪拌を行い、表2記載の温度及び時間で第一段の反応を行つた。次に表2記載の各々のポリアルキレンフタレートを滴下槽で加熱溶解し、反応器中に添加し表2記載の温度及び時間で第二段の反応を行つて実施例1～6の本発明の熱可塑性樹脂を得た。各樹脂は、残留イソシアネート基の赤外線吸収スペクトルからほぼ定量的に反応が進行していることが確められた。又、各々の樹脂の重量平均分子量をGPC法（ポリスチレン換算値）で測定し併せて表2に記載した。

表 2

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
第 1 段 反 応	ポリテトラメチレングリコール (数平均分子量 500)	200	350				
	ポリテトラメチレングリコール (数平均分子量 1500)			150	100	250	300
	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルメタ キシリレンジイソシアネート	301		128	373	322	
	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルベラ キシリレンジイソシアネート		250				370
	反 応 時 間 (時間)	4	4	2	2	2	2
	反 応 温 度 (°C)	140	140	140	140	140	140
第 2 段 反 応	ポリアルキレンフタレート (A)	800					
	ポリアルキレンフタレート (B)		650	850			
	ポリアルキレンフタレート (C)				900	750	
	ポリアルキレンフタレート (D)						700
	反 応 時 間 (時間)	150	150	150	150	150	150
	反 応 温 度 (°C)	2	3	4	3	3	4
	重量平均分子量 (万)	6.5	5.4	1.4	1.0	2.1	1.1

〔註〕 表中の原料の数値はいずれも重量部である。

## (2) 熱可塑性樹脂の評価：

実施例 1～6 の各々の熱可塑性樹脂をスクリーン径 40  $\mu$  の押出機を用い表 8 記載の各温度で T ダイを通して押出し、50℃の冷却ロールを通して巻き取り、50  $\mu$  のフィルムを得た。得られたフィルムの抗張力及び伸度を常温及び -40℃にて測定し、又耐摩耗性テスト及びウエザーオメーターの照射テストを行い、その結果を表 8 に記載した。

### 比較例 1

前記、実施例の付加縮合による熱可塑性樹脂の合成と同様な装置を用い、まずポリテトラメチレングリコール(数平均分子量 500) 200 重量部と  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルメタキシリレンジイソシアネート 868 重量部を 140℃で 2 時間加熱混合した後、ビスヒドロキシエチレンテレフタレート(分子量 254) 800 重量部を加え、150℃で 8 時間更に加熱混合し、残留イソシアネート基が赤外線吸収スペクトルから消失したことを確かめ、熱可塑性樹脂を得た。この樹脂の重量

平均分子量は 5.8 万であつた。

この樹脂を用い実施例と同様にして 50  $\mu$  のフィルムを得、実施例と同様にして評価を行いその結果を表 8 に併せて記載する。

### 比較例 2

前記実施例に記載したポリアルキレンフタレートの合成と同様な装置を用い、ジメチルテレフタレート 1164 重量部及び 1, 6-ヘキサジオール 767 重量部を仕込み、反応促進剤として上記原料に対し 0.1 重量%のテトラブトキシチタンを加え実施例と同様な操作で 24 時間反応を行った。留出したメタノール量は 768 重量部でヒドロキシ価から求めた反応率は 100%、数平均分子量は 8094 であつた。

上記のポリアルキレンフタレート 850 重量部を 140℃で溶解しつつ  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルメタキシリレンジイソシアネート 104 重量部を加え 2 時間加熱し、更にポリテトラメチレングリコール(数平均分子量 1000) 150 重量部を加え、150℃で 4 時間反応させて残留イ

ソシアネート基が赤外線吸収スペクトルから消失したことを確かめ、熱可塑性樹脂を得た。この樹脂の重量平均分子量は79万であつた。

この樹脂を用いて実施例と同様にして50μのフィルムを得、実施例と同様にして評価を行い、その結果を表3に併せて記載する。

#### 比較例3

前記ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量500)40重量部と $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルメタキシリレンジイソシアネート265重量部を実験番号(1)と同様な条件にて反応させ、次に前記ポリアルキレンフタレート(4)960重量部を加え、実験番号(1)と同様な条件で第2段の反応を行い重量平均分子量56万の熱可塑性樹脂を得た。

実施例と全く同様にして50μのフィルムを作成し評価を行つた。評価結果を表3に併せて記載する。

#### 比較例4

前記ポリテトラメチレングリコール(数平均分

子量1500)550重量部と $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルメタキシリレンジイソシアネート268重量部を実験番号(1)と同様な条件にて反応させ、次に前記ポリアルキレンフタレート(4)450重量部を加え、実験番号(1)と同様な条件で第2段の反応を行い重量平均分子量145万の熱可塑性樹脂を得た。実施例と全く同様にして50μのフィルムを作成し評価を行つた。評価結果を表3に併せて記載する。

#### 比較例5

表1記載のポリアルキレンフタレート(1)1000重量部を1500で溶解し、397重量部の $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルメタキシリレンジイソシアネートを1時間にわたつて滴下し、更に1500で2時間加熱混合し比較例の熱可塑性樹脂を合成した。重量平均分子量は105万であつた。次に実施例と同様にして50μのフィルムを作成し、評価を行つた。その結果を表3に併記する。

表 3

	本 発 明 の 実 施 例						比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
押 出 温 度 (°)	125	125	130	130	135	130	130	130	130	130	130
抗 張 力 (常温kg/cm <sup>2</sup> )	280	240	270	280	270	250	350	220	300	160	320
伸 度 (常温%)	350	550	450	440	630	590	45	250	30	950	360
抗 張 力 (-40℃kg/cm <sup>2</sup> )	310	280	290	290	290	250	320	240	260	190	300
伸 度 (-40℃%)	240	480	350	190	530	470	5	150	5	700	30
耐 摩 耗 性 *1 (mm)	3	4	6	2	2	3	6	14	12	6	4
耐 候 性 *2	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし

(注) \*1 耐摩耗性: テーパー式摩耗テスト(CS-17, 1000 $\mu$ )の摩耗減量

\*2 耐候性: ウェザーオメーター400時間照射



61-115927  
手続補正書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 3. 6. 5発行

昭和 59 年特許願第 236687 号 (特開昭  
61-115927 号, 昭和 61 年 6 月 3 日  
発行 公開特許公報 61-1160 号掲載) につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

平成 3 年 1 月 23 日

特許庁長官 殿

Int. Cl.	識別 記号	庁内整理番号
C08G 18/73	CHQ	7602-4J

1. 事件の表示 昭和59年特許願 第 236687号

2. 発明の名称 熱可塑性樹脂

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

三井東圧化学株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番20号  
第16興和ビル8階  
氏 名 弁理士 (7021) 若 林 忠  
電話 (3585) 1882

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁、第11行、「テトラメチー  
ル」を「テトラメチル」に補正する。
- (2) 明細書第12頁、表2、第2段反応の欄、  
第5段の「反応時間 (時間)」を「反応温度  
(℃)」に、また第6段の「反応温度 (℃)  
」を「反応時間 (時間)」に補正する。